



TITLE:

# 液体の超高速光電子分光による水和電子の研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

唐島, 秀太郎

---

CITATION:

唐島, 秀太郎. 液体の超高速光電子分光による水和電子の研究. 京都大学, 2019, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2019-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21951>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要旨は2019-06-01に公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏名	唐島 秀太郎
論文題目	液体の超高速光電子分光による水和電子の研究		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>水和電子は、電子が溶媒である水分子に取り囲まれ安定化された化学種である。生体細胞のイオン化によっても生成し、生物、化学、物理のいずれの観点からも興味深い。しかし水和電子の生成、緩和反応は極めて速く、その解明には超高速分光が求められる。本論文では水和電子の生成ダイナミクスや第一励起状態からの緩和ダイナミクスを液体の超高速光電子分光法によって研究した。第1章では、水和電子の基底状態と第一励起電子状態に関する過去の研究例と知見、水和電子を発生する溶質から溶媒への電子移動反応、さらに液体光電子分光法の原理について簡潔に纏めた。第2章では、液体の時間角度分解光電子分光法の実験原理と装置について議論した。飛行時間法による光電子運動エネルギーの測定方法や非直線型パラメトリック増幅器を利用した可視領域の短パルス光の発生方法について論じ、軟X線と静電エネルギー分析器を用いた液体の光電子分光や、光電子角度分布の測定方法と異方性を特徴付ける異方性因子などの説明を行った。第3章では、水溶液中のヨウ化物イオンから水への電荷移動反応による水和電子の生成を論じた。カウンターイオンがNa<sup>+</sup>とテトラブチルアンモニウム(TBA)イオンの場合について、溶液濃度を変えながら水和電子の反応速度定数と最終生成物の電子束縛エネルギーの差異を詳細に検討した。NaI水溶液では、0.01 – 1.0 mol/Lの濃度範囲において、濃度依存性は認められなかった。一方、TBAI水溶液では、0.1 – 50 ×10<sup>-3</sup> mol/Lの比較的低い濃度の範囲において、顕著な濃度依存性が確認された。これは、疎水性であるTBA<sup>+</sup>が水表面に濃縮され、静電引力によってI<sup>-</sup>も表面に濃縮される結果、高濃度のTBAI凝集層が水表面に形成されるためである。これにより、I<sup>-</sup>からの電荷移動反応が水中に対してではなくTBAI層内で起こる。実験の結果、TBAI層中の電子束縛エネルギーは2.8 eVと決定された。測定時間 (300 ピコ秒)内にTBAI層から水中に電子が移動する現象は認められなかったが、これはTBA<sup>+</sup>層中に補足された電子の方が、バルク水中の水和電子よりも電子エネルギーが低いためである。第4章では、水和電子の第一励起電子状態からの内部転換過程について論じた。NaBr水溶液中のBr<sup>-</sup>イオンを200 nmのフェムト秒パルスで光励起し、200 psの時間を与えて熱平衡状態にある水和電子を生成した。その後、700 nmのフェムト秒パルスで水和電子を第一励起状態に励起した後、350 nmの光パルスを用いた時間角度分解光電子分光を行って、電子束縛エネルギーと光電子放出角度異方性を測定した。光電子信号強度は、60および520フェムト秒の二つの時定数で変化し、60フェムト秒で減衰する成分は第一励起状態からの電子放出に帰属された。520フェムト秒の減衰成分は光電子角度異方性を示さないことが判明し、水和電子の基底状態に帰属された。その結果、60 フェムト秒で内部転換が起こっていることが決定された。また、700 nmの励起光の偏光を回転させたところ、光電子角度異方性がポンプ光の偏光に依存することが観測され、非断熱遷移によって、水溶液中の電子軌道の整列が超高速で解消していることが明らかになった。第5章では、全体を総括した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

水和電子は、量子論的な溶質である電子が液体の水の中に捕獲された短寿命化学種である。その電子構造や物性は、溶媒和動力学と強く結合しており、その複雑さのために十分解明されていない。水和電子は、溶液化学において特別な位置を占めている。溶媒和動力学の実験的・理論的研究は、Onsagerが1976年に行った水和電子の溶媒和動力学に対するinverse snowballの仮説により大きな刺激を受けて発展した。実験的観点から考察すると、水和電子の動力学が解明されていない大きな原因は、過去の研究が主に過渡吸収分光に限られていた点にある。過渡吸収では、種々の電子遷移による信号が重なり合い、有益な情報を引き出すことが難しい。本論文では、2010年に初めて報告された新しい分光法である液体の超高速光電子分光法を水和電子の生成過程や第一励起電子状態からの緩和過程に適用して行った溶液化学に関する新しい研究の成果について論じている。特に、本論文第4章で論じているフェムト秒レーザーの3パルスを用いた超高速角度分解光電子分光は、世界的にも唯一の研究例となっている。NaIならびにTBAI水溶液の研究では、どちらも同じIから水への電子移動反応を研究しているが、カウンターイオンである $\text{Na}^+$ と $\text{TBA}^+$ の効果によって、全く異なる濃度依存性を見出している。NaIの場合、 $\text{Na}^+$ とIが水溶液中で十分に分散されている結果、水和電子の生成過程が溶質の濃度に影響されない。TBAIの場合、水溶液表面にTBAIが固体結晶と同程度に濃縮され、電子移動反応がTBAI層内で起こることが見出された。水和電子の第一励起電子状態からの内部転換過程においては、NaBr水溶液中の $\text{Br}^-$ イオンを200 nmのフェムト秒パルスで光励起し、水和電子を生成した後、200 psの時間を与えて熱平衡状態にした上で、700 nmのフェムト秒パルスで水和電子を第一励起状態に励起し、350 nmの光パルスで時間角度分解光電子分光を行っている。その結果、光電子信号強度は、60および520フェムト秒の二つの時定数で変化し、60フェムト秒で減衰する成分は第一励起状態からの電子放出に、520フェムト秒の成分は基底電子状態からの電子放出に帰属された。その結果、水和電子の内部転換について従来行われてきた断熱モデルと非断熱モデルの論争に決着がつき、非断熱モデルが正しいことが決定された。また、700 nmの励起光の偏光を回転させたところ、光電子角度異方性がポンプ光の偏光に依存したことから、三重縮重した励起状態間の非断熱遷移が初めて検出され、水溶液中の電子軌道整列が超高速で解消していることが明らかになった。これらの研究成果は、量子論的な溶質である電子が基本的溶媒である水に捕捉された系に関して、新しい重要な知見を与えるものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められる。また、平成31年3月14日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 2019 年 6 月 1 日以降